PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

P. 27

(11)Publication number:

09-119093

(43)Date of publication of application: 06.05.1997

(51)Int.Cl.

D21H 19/24 B41M 5/00

(21)Application number: 07-275808

(71)Applicant : OJI PAPER CO LTD

(22)Date of filing:

24.10.1995

(72)Inventor: NEMOTO HIROYUKI

EISAKI SHINICHI IKEZAWA HIDEO

(54) SUBSTRATE AND INK-JET RECORDING MATERIAL USING THE SAME

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a substrate suitable for providing an ink-jet recording unit having the same handle and texture as those of conventional silver salt photography, by providing a sheetlike base with a coating layer of a resin containing an unsaturated organic compound-containing layer cured by radiation.

SOLUTION: This substrate is obtained by providing a sheetlike base with a coating layer of a resin prepared by curing a layer containing an unsaturated organic compound such as a bisphenol A diacrylate modified with a polyoxyethylene epichlorohydrin by radiation. The substrate is provided with an ink receiving layer to give the objective ink-jet recording material excellent in gloss, clarity and clarity of image.

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A base material for ink jet recording body formation which provided a resin coating layer which hardens an unsaturated organic compound contained layer with radiation to a sheet-shaped base.

[Claim 2] The base material according to claim 1 which is a paper sheet in which a sheet-shaped base contains natural pulp.

[Claim 3] The base material according to claim 1 which is a sheet-shaped base in which a sheet-shaped base carries out the melting lamination of the polyolefin resin contained layer at a paper sheet containing natural pulp.

[Claim 4] The base material according to claim 1, 2, or 3 with which a resin coating layer includes a white pigment.

[Claim 5]An ink jet recording body which establishes an ink absorbing layer in the base material according to claim 1, 2, 3, or 4.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the ink jet recording body which has the outstanding gloss, clear nature, and image clear nature, and the suitable base material for ink jet recording bodies to obtain it.

[0002]

[Description of the Prior Art]An ink jet recording method is the method of making the small droplets of ink fly from a nozzle by various methods, and recording on a recording form by carrying out adhesion absorption of the ink drop. It has the feature of this method being recorded at high speed by noise few, and being able to respond also to colorization. In recent years by highly-efficient-izing of a personal computer, and the spread of multimedia. The document containing a color and the requests of liking to carry out the printout of the color image etc. at an office or a home mount, the ink jet recording method is considered to be the optimal recording method for such a purpose, and an ink jet recording body suitable for the printout of the color corresponding to this method is desired. As an ink jet recording body, on the surface of pulp paper called a non-coat type conventionally. Absorptivity paints, such as an ink jet recording body which applied a little drugs for the purpose of promoting absorption and fixing of ink or silica whose mean particle diameter called a coat type is several micrometers about ten micrometers, and calcium carbonate, The ink jet recording body which applied the paint which mixed and prepared binding materials, such as polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyrrolidone, and gelatin, on the surface of pulp paper was generally used.

[0003] However, these ink jet recording bodies were difficult to abolish the unevenness of the very small unevenness resulting from a pulp fiber, or the surface generated at a paper-making process, in order to use pulp paper as a sheet shaped base material. In a coat type ink jet recording body, since the moisture of a paint permeates pulp paper in spreading of a paint, contraction unevenness and BOKOTSUKI will arise and a degree of brilliancy will fall. Even if it performed finish processings, such as a calendar process, succeedingly, it was difficult to restore the once produced contraction unevenness and BOKOTSUKI thoroughly. Therefore, by such an ink jet recording body, when the printout of the color image was carried out, there was a problem which runs short of glossy senses that clear nature was inferior or image sharp nature ran short.

[0004]Namely, the image distributed by media photoed by the digital still camera, such as an image and CD-ROM, When the printout of the color images, such as an image created by

graphics software, was carried out, the gloss and image clear nature of an ink jet recording body which were done are unsatisfying, and were not able to satisfy a demand of a commercial scene. JP,7-25133,A uses the resin coating paper or polyester film whose arithmetical mean deviation of profile is less than 0.4 micrometer as sheet shaped support, Spherical-particles polymer with a particle diameter of 5-15 micrometers is blended with an ink absorbing layer, and the coating amount is indicating the ink jet recording body which is 5 - 30 mg/m². A surface degree of brilliancy JP,3-25352,B Or not less than 80% of cast-coated paper. Or a brightness by Hunter on sheets, such as not less than 80% of plastic sheet, The ink jet recording body which has the strong gloss forming the coat in which the degree of saponification contains the cross linking agent of 50-90-mol polyvinyl alcohol which is %, and 5 to 50 % of the weight of opposite polyvinyl alcohol is indicated. When using the plastic sheet as a sheet-shaped base, gloss could be raised comparatively more easily than the case where pulp paper is used, but neither a whiteness degree, a degree of brilliancy nor definition is related with a reason, and high gloss and definition were not necessarily acquired with the plastic sheet of the specific whiteness degree. Or when a plastic sheet lacked in the aesthetic property as a base material and printed and appreciated a color image to the done ink jet recording body, it had inconvenience, like that the feel which it had in the hand differs from paper, and are [existing] and an end is large.

[0005]JP,2-276670,A gives corona treatment or precoat to a film sheet, and what formed the quasi-boehmite contained layer as an ink absorbing layer is indicated. In the total volume of 40-100 A and fine pores, as quasi-boehmite, a radius uses a 0.1-0.4cc/g thing. However, there is the same problem as **** and aesthetic property tended to be insufficient. In JP,7-137431,A, make the non-absorber beyond Beck smoothness 1000 second into sheet shaped support, and to an ink absorbing layer A cation inorganic matter particle with a particle diameter of less than 0.1 micrometer, The ink jet recording body which uses with a degree of polymerization [of 4000 or more] polyvinyl alcohol at degree % of 85-95 mol of saponification is indicated. However, even if it used the polyolefin resin cover paper illustrated as a base material, sufficient gloss and image clear nature were not obtained. That is, although it was glossy in the direction improved making the shape of surface type of a substrate into high smoothness, i.e., by raising the Beck smoothness, smoothness and a degree of brilliancy were not necessarily in agreement, and sufficient gloss was not acquired.

[0006] As a trial which applies the hardening art by an ionizing radiation to an ink jet recording sheet, the sheet which provided the transparent cationic acrylic copolymer layer which carried out ultraviolet curing, and the anionic acrylic copolymer layer in JP,62-221591,A, for example is indicated. However, even if it only used the ultraviolet curing method, surface smooth nature, glossiness, and definition were not able to be improved.

[0007] Thus, although a picture and aesthetic property equivalent to a conventional film photo as an ink jet recording body which prints a color image were called for, there was that [no] to which this is satisfied.

[8000]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention solves the above-mentioned problem, and when it carries out the printout of the document containing a color or the color image, it provides the ink jet recording body which has high gloss, clear nature, and image definition, and the sheet shaped support for it.

[0009]

[Means for Solving the Problem] This invention contains the following mode.

[1]A base material for ink jet recording body formation which provided a resin coating layer

which hardens an unsaturated organic compound contained layer with radiation to a sheet-shaped base.

[2]A sheet-shaped base is a paper sheet containing natural pulp. [1]A base material of a statement.

[0010][3]A sheet-shaped base is a sheet-shaped base which carries out the melting lamination of the polyolefin resin contained layer at a paper sheet containing natural pulp. [1]A base material of a statement.

[4]A resin coating layer includes a white pigment. [1]**[2]or[3]A base material of a statement. [0011][5]A polyolefin resin contained layer includes a white pigment. [3]or[4]A base material of a statement.

[6]It comes to carry out hardening of an unsaturated organic compound contained layer which can be hardened with radiation by carrying out radiation irradiation, where a molding side is pressed against an unsaturated organic compound contained layer. [1]**[2]**[3]**[4]or[5]A base material of a statement.

[7]A resin coating layer has the multilayer structure more than two-layer. [1]-A base material indicated to one of [6].

[0012][8]A rear-face resin coating layer containing a synthetic resin was provided in a field on the back side of a base material. [1]-A base material indicated to one of [7].

[9]A synthetic resin of a resin coating layer on the back is polyethylene resin. [8]A base material of a statement.

[0013][10][1]-An ink jet recording body which establishes an ink absorbing layer in a base material given in one among [9].

[0014][11]An ink absorbing layer contains water soluble resin, or absorptivity paints and adhesives are contained. [10] An ink jet recording body of a statement.

[12]An ink absorbing layer contains a detailed inorganic pigment and adhesives with a mean particle diameter of 1 micrometer or less. [10]An ink jet recording body of a statement. [0015]the Taber stiffness (JIS P 1125, load rigidity) of a sheet shaped base material -- eye length -- it is preferred that they are 15 or more gf-cm and 5 or more gf-cm of side glances in respect of ink-jet-recording apparatus fitness, aesthetic property, etc. A degree of brilliancy (7150 or 60 JIS K degree of brilliancy) of a sheet shaped base material becomes the thing excellent in gloss of an ink jet recording body obtained as it is not less than 75%, and is preferred.

[0016]A certain thing of arithmetical mean deviation of profile (JIS B0601) of a sheet shaped base material in which 1,000 seconds or more are preferred as for smoothness (JIS P 8119, Beck smoothness) of a sheet shaped base material is preferred 0.2 micrometer or less. [0017]Since a high-definition picture near a film photo is acquired as image definition (JIS K 7105, optical comb width of 2.0 mm) of a sheet shaped base material is not less than 80%, it is desirable. Image definition is what is specified by optical characteristic test method" of a JIS K 7105" plastic, The measuring device enters a sample at an angle of 45 degrees by making into a parallel ray light which let a slit pass, and comprises a measurement system device which records as a waveform change of light volume theoretically detected as an optical system device detected through an optical comb which moves regular reflection light of a sample. A ratio of width of dark space of 0.03 mm and an optical comb and a bright section of width of a slit is 1:1, the width is four kinds, 0.125 mm, 0.5 mm, 1.0 mm, and 2.0 mm, and movement speed is about 10 mm/min. Image definition is highly good so that slit light which enters into a specimen surface reflects without carrying out dispersion diffusion.

[0018]

[Embodiment of the Invention] The resin coating layer in which the base material of this invention contains the unsaturated organic compound which can be hardened by radiation irradiation to the field in which the ink absorbing layer of a sheet-shaped base is established is provided.

[0019] Although the laminated paper etc. which fused the polyolefin resin contained layer on paper, a synthetic paper, a plastic sheet, cloth, a nonwoven fabric, a metal sheet, and paper can be illustrated as a sheet-shaped base, paper and a laminated paper are preferred. As a paper sheet, the pulp paper which consists of wood pulp, such as hardwood pulp, softwood pulp, and broad-leaved tree needle-leaf tree mixed pulp, is used. It may be pulp paper which consists of bleached pulp by which normal use is carried out, such as kraft pulp, a sulfite pulp, and soda pulp. Depending on necessity, a synthetic pulp and a synthetic fiber can also be added suitably. In the pulp paper used as a paper substrate by this invention, the various usual additive agents (cation-ized starch and cation-ized polyacrylamide.), for example, a dry type paper reinforcing agent sizing compounds (fatty acid salt and rosin.), such as anionic polyacrylamide mallein-ized rosin, a cation-ized sizing compound, a reactant sizing compound, and a loading material (clay.) One or more kinds, such as humid paper reinforcing agents, such as talc and kaolin, fixing agents (melamine resin, epoxidation polyamide resin, etc.) (aluminum sulfate, cation-ized starch, etc.), pH adjusters (sodium hydroxide, sodium carbonate, etc.), a conducting agent, and a color, may be included, the treating solution in which pulp paper contains one or more sorts, such as a water soluble polymer additive agent, a sizing compound, an inorganic electrolyte, a hygroscopic substance, paints, a pH regulator, polyvinyl alcohol, and carboxy denaturation polyvinyl alcohol, -- Tab size -- or size press may be carried out.

[0020]Although the basis weight in particular of a paper sheet is not limited, the range in which it is desirable still more preferred that it is the range of $50 - 300 \text{ g/m}^2$ is $100 - 200 \text{ g/m}^2$. If there is little basis weight, the stiffness of a substrate runs short, and there is a thing which have an ink jet recording body in a hand, and observes it and which face, and **** produces inconvenience greatly or inconvenience produces to a feed run with an ink jet printer. If more than 300 g/m², it will become difficult to deal with the whole thick, and also it may become upright and inconvenience may arise to a feed run. Although there is no special restriction about thickness and bulk density, after manufacturing a sheet-shaped base, what applied a pressure and heat to this with a machine calendar, a heat calendar, a soft calendar, a super calender, etc., compressed into it, and has improved surface smoothness is preferred. It is preferred that thickness is in about 20-300 micrometers, and bulk density is in the range of 0.7 1.2 g/cm³ in general.

[0021] The number of the resin coating layers provided in a sheet-shaped base may be one, and they may be the multilayer structure more than two-layer. One layer of the outermost layer of a base material carries out radiation curing of the unsaturated organic compound contained layer which can be hardened by radiation irradiation preferably.

[0022]As an unsaturated organic compound which can be hardened by radiation irradiation, they are the acrylate compounds of alcohol of 1 - 6 value of (1) aliphatic series, alicycle fellows, and aroma aliphatic series, and polyalkylene glycol.

- (2) The acrylate compounds of the thing which made alkylene oxide add to alcohol of 1 6 value of aliphatic series, alicycle fellows, and aroma aliphatic series
- (3) Polyacryloyl alkyl-phosphoric-acid ester species.
- (4) A resultant with acrylic acid, etc. can be illustrated as the resultant (7) epoxy compound of

carboxylic acid, polyol, a resultant (5) isocyanate with acrylic acid, polyol, and a resultant (6) epoxy compound with acrylic acid and acrylic acid, and polyol.

[0023]If it states concretely, polyoxyethylene epichlorohydrin denaturation bisphenol A diacrylate, Dicyclohexyl acrylate, epichlorohydrin denaturation polyethylene-glycol diacrylate, 1,6-hexanediol diacrylate, hydronalium KISHIBI valine acid ester neopentyl glycol diacrylate, Nonviphenoxypolyethylene-glycol acrylate, ethyleneoxide denaturation phenoxy-ized phosphoric acid acrylate, Ethyleneoxide denaturation phthalic acid acrylate, polybutadiene acrylate, KAPURORAKUTAN denaturation tetrahydrofurfuryl acrylate, tris (acryloxyethyl) isocyanurate, trimethylolpropane triacrylate -- and, [pentaerythritol doria] Dipentaerythritol hexaacrylate, polyethylene-glycol diacrylate, 1,4-butadienediol diacrylate, neopentyl glycol diacrylate, neopentyl glycol denaturation trimethylolpropane diacrylate, etc. can be illustrated. These one sort or two kinds or more can be used choosing them suitably.

[0024]Oligomer and a monomer can also be used mixing suitably in order to adjust paint viscosity or coating nature. It is also possible to adjust the hardenability and pliability of a surface resin enveloping layer by regulation of this mixing ratio. However, if the degree of hardening is generally low, it is advantageous to pliability, but a water resisting property and film strength may be insufficient. Or a coat may be tinged with adhesiveness, may become tacky, and may produce inconvenience. As for the surface resin enveloping layer hardened by the exposure of the radiation of this invention, fully hardening is preferred in order to prevent demonstrating a water resisting property and becoming tacky. It is necessary to choose with careful attention to this point also in the case of mixing of oligomer and a monomer. It is preferred to blend paints, in order to improve the color enhancement of a whiteness degree or the color of ink jet recording, image clear nature, etc. to the surface resin enveloping layer furthermore hardened by the radiation irradiation of this invention. As paints, an anatase type titanium dioxide, a rutile titanium dioxide, White pigments, such as barium sulfate, calcium carbonate, a zinc oxide, silica, a satin white, an aluminum oxide, magnesium oxide, and magnesium hydroxide, are illustrated, and one sort or these two sorts or more can be mixed and used. The anatase type titanium dioxide from a point of a whiteness degree or a masking effect and a rutile titanium dioxide are especially preferred.

[0025]In order to distribute paints in the resin composition hardened by the exposure of the above-mentioned radiation, 3 roll mills (three roll mill), 2 roll mills (two roll mill), cow loess dissolver, a homomixer, a Sand grinder, a ball mill, a paint conditioner, an ultrasonic dispersion machine, etc. can be used.

[0026]When making the enveloping layer (henceforth a resin coating layer) which hardened the unsaturation organicity combination substance contained layer with radiation contain paints, the range of 250 or less weight sections of loadings is 180 or less weight sections more preferably to resinous principle 100 weight section hardened by the exposure of radiation. A whiteness degree, color enhancement, and image definition improve so that there are generally many loadings of a white pigment, but when it blends so much, the membrane formation nature of a resin coating layer may worsen, a crack may be produced, or the surface may be rough, and gloss may fall.

[0027] Furthermore, various additive agents can also be blended with a resin coating layer if needed. For example, a photopolymerization initiator, a photosensitizer, a dispersing agent, a colored pigment, a color, a stabilizing agent, etc. can be illustrated. The resin coating layer hardened by the radiation irradiation of this invention carries out coating of the paint which carried out distributed preparation to a sheet-shaped base, and hardens it by the exposure of radiation.

[0028] As radiation, it is preferred to use an electron beam from the hardening performance of a resin coating layer and handling. Ionizing radiations, such as ultraviolet rays, alpha rays, a beta ray, a gamma ray, and X-rays, can also be used. When hardening by the exposure of ultraviolet rays, a photopolymerization initiator and a photosensitizer can be added and used for a resin composition.

[0029]Although the device in particular used for electron beam irradiation is not limited, devices, such as an electro curtain method and a scanning method, can be used for it, for example. Surface resin enveloping layers are not less than 100 kV in accelerating voltage, and 100-300 kV in accelerating voltage, and an exposure dose is hardened by carrying out electron beam irradiation in the range of 0.5 - 15Mrad. When an exposure dose is small, hardening becomes insufficient, a water resisting property may not be demonstrated or a coat may become tacky. Conversely, if large, an enveloping layer will become hard too much, and also a damage is given to a base, or it becomes weak, it may be tinged with the yellow taste and the inconvenience of reducing a whiteness degree may arise. When stiffening a surface resin enveloping layer by the exposure of radiation, the casting method which makes it irradiate with radiation, pressing the enveloping layer surface against a smooth molding side, and raises surface gloss is preferred. [0030] As a molding side, plastic films, such as a metal plate which gave mirror finish, a metal roll and metal drums, or polyester film, can be used. That is, coating of the paint for surface resin enveloping layers is carried out to a sheet shaped base, and it presses against a metallic roll etc., it irradiates with radiation from the opposite side of a base, and a coat is hardened. [0031]Or coating of the paint for surface resin enveloping layers is carried out to the polyester film of a light transmittance state, After irradiating this with radiation and stiffening a surface coat, coating of the paint for surface resin enveloping layers is again carried out to this, It lays on top of a sheet-shaped base, and after irradiating this with radiation and making a surface resin enveloping layer unify, the gloss which was further excellent in the surface of a surface resin enveloping layer can be given by the method of exfoliating the polyester film used as a molding side, etc. The smoother one of a molding side is preferred in respect of glossiness, for example, below surface roughness Ra=0.5 mum is less than Ra=0.05micrometer more preferably. [0032] Coating of the paint which forms the surface resin enveloping layer hardened by radiation irradiation can be carried out by various methods. For example, it can choose from various coating methods, such as the wire bar coat method, the rod coat method, the air knife coat method, the braid coat method, the gravure coating method, an extrusion die coating method, the curtain coat method, and a spray coating method, suitably, and coating can be carried out. The resin coating layer of this invention may be one layer or a thing which is the multilayer structure more than two-layer at least, and each layers of all harden by radiation irradiation. [0033]Especially when the resin coating layer containing the unsaturated organic compound which can be hardened with radiation is provided on it using the laminated paper which fused the polyolefin resin contained layer as a sheet-shaped base, the surface smooth nature and surface gloss of a base material which are acquired are excellent. Therefore, since the ink jet recording body which provided the ink absorbing layer on this base material has the outstanding gloss, and clear nature and high definition, it is preferred.

[0034] Such polyolefin resin can be chosen from the mixture of homopolymers, such as ethylene and alpha olefins, for example, propylene etc., or at least two kinds of copolymers of said olefin, and these various polymers, etc. Desirable polyolefin resin is low density polyethylene, high density polyethylene, linear low density polyethylene, polypropylene, and these mixtures.

Although there is no restriction in particular in the molecular weight of polyolefin resin, the normal use of the thing of the range of 20,000-200,000 can be carried out. As for the density, although it can be used choosing from a commercial item suitably as polyethylene resin, it is preferred that 0.915-0.950, and a melt index are 2-20g/10 minutes (JIS K-6760). [0035]It is preferred from a point of whiteness degree, clear nature, and image definition to blend paints with polyolefin resin furthermore. Paints are suitably chosen from white pigments, such as an anatase type titanium dioxide, a rutile titanium dioxide, a zinc oxide, talc, calcium carbonate, alumina, silica, and permutite, Its one sort or two kinds or more can be used, and a point to the anatase type titanium dioxide or rutile titanium dioxide of gloss and a whiteness degree is especially preferred. The surface of paints is the purpose of raising dispersibility with polyolefin resin, and can also perform a surface treatment. Furthermore to a polyolefin resin enveloping layer, a colored pigment, a color, a fluorescent brightener, an antioxidant, a plasticizer, a dispersing agent, etc. can also be added as an additive agent if needed. [0036] Painting formation of the polyolefin resin enveloping layer is carried out by a melting extrusion coating method at a sheet-shaped base. In order to carry out melting extrusion coating, dissolution kneading is carried out and extrusion coating of the polyolefin resin is usually carried out to film state from the slit die of an extruder on the sheet-shaped base it runs. Usually, as for melting extrusion temperature, it is preferred that it is 250-350 **. In order that using the cooling roll by which mirror finish was carried out by chromium plating etc. when carrying out cooling solidification of the surface may raise surface gloss, it is preferred. A white pigment and an additive agent can be blended with a polyolefin resin layer. A polyolefin resin layer may be the multilayer structure more than two-layer.

[0037]In advance of the coating of an ink absorbing layer, surface activity-ized processing of corona discharge treatment, flame treatment, etc. can be performed to the surface of a surface resin enveloping layer, or coating of a little hydrophilic resin can be carried out, and under-coating processing can also be performed in order to improve the adhesive property of the base material and ink absorbing layer which were obtained. An interlayer can also be provided in a sheet-shaped base in order to improve an adhesive property with a resin coating layer etc. right above a sheet-shaped base besides the resin coating layer hardened with radiation.

[0038] Furthermore, the rear-face resin coating layer containing a film formation (namely, receiving field in which ink absorbing layer is established field on the back side) nature synthetic resin can be provided in the field by the side of the reverse side of a sheet-shaped base. A rear-face resin coating layer can be formed by providing the resin coating layer hardened by radiation irradiation like the field by the side of OMOTE, or carrying out coating of the polyolefin resin contained layer. It is not necessary to necessarily add paints to a rear-face resin coating layer. A curl improvement and the waterproof improvement effect are acquired by the rear-face resin coating layer.

[0039]It is the purposes, such as an improvement of the prevention from blocking with an ink absorbing layer, grant of note nature, the prevention from electrification, and the feed performance traverse in a printer, and also a back coating layer can also be provided in a resin coating layer on the back. As for the coating amount of the surface resin enveloping layer (radiation-curing layer) of this invention, it is preferred that either in one layer or the case of being the multilayered constitution more than two-layer at least is the range of $5-50g[/m]^2$ as a whole. If small, the effect of this invention is not fully demonstrated, but even if conversely large, cost will be pulled up unnecessarily an effect is not only saturated, but, and inconvenience

-- sheet shaped support becomes thick -- will arise.

[0040]An ink absorbing layer can be used choosing it from the layer etc. which contain a water-soluble-resin contained layer, absorptivity paints, the layer and inorganic pigment (preferably detailed inorganic pigment with a mean particle diameter of 1 micrometer or less) containing water soluble resin, and adhesives, for example suitably. The ink absorbing layer containing water soluble resin carries out coating of the ink absorbing layer coating liquid which added a small amount of additive agents, and was prepared water soluble resin and if needed to a base material, and can form it. as water soluble resin -- from synthetic macromolecule water soluble resin or naturally-ocurring-polymers water soluble resin -- the -- there is one kind -- it is, and it can be used by carrying out two or more kinds, carrying out selection mixing suitably. As synthetic macromolecule water soluble resin, polyvinyl alcohol, cation-ized polyvinyl alcohol, silanol denaturation polyvinyl alcohol, denaturation polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyrrolidone, etc. can be illustrated. As natural system polymers water soluble resin, gelatin, derivatized gelatin, casein, Cellulosics, such as starch derivatives, such as soybean glue, denaturation soybean glue, starch, oxidized starch, etherification starch, and phosphorylation starch, carboxyl methyl cellulose, and hydroxyethyl cellulose, etc. are illustrated.

[0041] As an additive agent, the cross linking agent of water soluble resin, a bridge construction promotion auxiliary agent, a water resistance-ized agent, cationic resin, An ink color fixing agent, a surface-active agent, a penetrating agent, an antiseptic, a ** motorcycle agent, an antioxidant, An ultraviolet ray absorbent, a stay [fluorescence increase] agent, a color, a colored pigment, a paint viscosity controlling agent, a softening agent, a coating nature improving agent, a fluidity improving agent, a defoaming agent, a tenebrescence inhibitor, a pH regulator, a dispersing agent, a release agent or an inorganic pigment, an organic color, etc. are illustrated. The cationic substance which contains the sulfonic acid group in the aquosity direct color which is a part for the color of ink jet ink, or a water-soluble-acid nature color, a carboxyl group, an amino group, etc. secondary amine, tertiary amine, quarternary ammonium salt that form an insoluble salt, etc. as an ink color fixing agent can be illustrated. Since a color is captured by containing an ink color fixing agent in an ink absorbing layer in an ink absorbing layer, there is an effect of the flow broth of the ink by dropping and moisture absorption of water, being improved, or oozing and the clear nature of color coloring controlling ** by formation of an insoluble salt.

[0042] As absorptivity paints and absorptivity paints in the ink absorbing layer containing water soluble resin, Synthetic amorphous silica, precipitated calcium carbonate, heavy calcium carbonate, magnesium carbonate, Kaolin, clay, talc, diatomite, calcium sulfate, barium sulfate, Aluminum silicate, a calcium silicate, a magnesium silicate, a titanium dioxide, Magnesium hydroxide, permutite, a zinc oxide, zinc sulfide, zinc carbonate, White inorganic pigments, such as lithopone or a satin white, or a styrene system plastic pigment, One kind or two kinds or more can be used from organic colors, such as an acrylic plastic pigment, polyethylene, a microcapsule, urea resin, and melamine resin, etc., choosing them suitably. Various above-mentioned additive agents can also be blended.

[0043] Above-mentioned water soluble resin can be used as adhesives. The combination of polyvinyl alcohol, denaturation polyvinyl alcohol, silanol denaturation polyvinyl alcohol, and silica paints has especially good ink absorbency. Conjugated diene system polymer latex, such as a styrene butadiene copolymer and a methyl methacrylate butadiene copolymer, Acrylic polymer latex of the polymer of acrylic ester and methacrylic acid ester, or a copolymer, Vinyl system polymer latex, such as an ethylene-vinylacetate copolymer, or the carboxyl group of these various polymers, Various water borne adhesive, such as thermosetting resin, such as

functional group content denaturation polymer latex, such as functional group denaturation polymer latex by functional group content monomers, such as a cation group, or a carboxyl group of various polymers, and a cationic group, melamine resin, and urea resin. The polymer or copolymer resin of maleic anhydride copolymerization resin, polyacrylamide, and polymethylmethacrylate, Acrylic ester, such as a copolymer of VCM/PVC vinyl acetate, such as polyurethane resin and unsaturated polyester resin, and a polyvinyl butyral, an alkyd resin system, etc. are illustrated.

[0044] receiving paints 100 weight section, although the rate of a compounding ratio in particular of paints and adhesives is not limited -- adhesives -- it is 20 to 100 weight section preferably ten to 150 weight section. If there are few adhesives, the film strength of an ink absorbing layer will become weak, and if large, ink absorbency will fall. The recording body excellent in glossiness is obtained from the ink absorbing layer containing detailed paints and adhesives with a mean particle diameter of 1 micrometer or less. Although it can also be used among above-mentioned absorptivity paints as detailed paints with a mean particle diameter of 1 micrometer or less, being able to choose a thing especially with small particle diameter, it can also be used for the following general targets, choosing it as them from paints with small particle diameter. For example, colloidal silica, anionic colloidal silica, cationic colloidal silica, Alumina sol, quasi-boehmite alumina sol gaseous phase method composition silica, synthetic silica particles, Synthetic particle alumina silicate, zeolite, a montmorillonite group mineral, A hydrotalcite group mineral, smectite group argillite, a bentonite clay mineral, Synthetic calcium carbonate paints, synthetic calcium sulfate paints, synthetic barium sulfate paints, synthetic titanium oxide and titanium -- sol, a zinc oxide, zinc carbonate, and a calcium silicate. A magnesium silicate, a polyaluminium hydroxide compound, hydrated alumina, The various paints of inorganic systems. such as grain starch particles, such as a plastic pigment, urea resin paints, amylum-maydis particles, and potato starch particles, modified starch particles, crystallization cellulose particles, and amorphous cellulose particles, or an organic system can be illustrated. [0045] These paints particles can perform a surface treatment suitably. Condensation of microscopic particles can be prevented by a surface treatment, or compatibility with water soluble resin can be improved and the intensity of an ink absorbing layer can also be raised. As a surface treatment, an aluminum surface treatment, silica surface processing, titanium surface processing, a silane coupling surface treatment, a polyhydric alcohol surface treatment, a polysiloxane surface treatment, etc. can be illustrated.

[0046]Or in the case of the argillite which has the layer structure like synthetic smectite, Since the metal ionized inside the layer structure which constitutes the paints particle is contained, exchange substitution of the ionized metal ion can be carried out, or an exchange reaction can be carried out to various kinds of ionic substances, or a (intercalation reaction) and an organic system substance can be introduced and it can be considered as an organic complex. These are convenient from compatibility with fixing of an ink color, or various kinds of water soluble resin. Although the coating amount of the ink absorbing layer of this invention is not limited, 5 - 50 g/m² is suitable for it. Only in an ink absorbency effect being saturated, even if ink absorbency will run short and it will increase a coating amount, if small. The rise of cost is caused carelessly, and also since the drying loads in a coating process increase in number, productivity falls, or a base material may get fatigued for the heat of a drying process, and the inconvenience of gloss falling or sharp nature deteriorating may arise. The desirable range is $10 - 30 \, \mathrm{g/m^2}$. A monolayer or multilayer any shall be sufficient as an ink absorbing layer, and, in a multilayer case, the contents of a presentation shall be differed.

[0047] Coating of the ink absorbing layer of this invention can be carried out with various publicly known coating methods. For example, it can choose from the wire bar coat method, the rod coat method, the air knife coat method, the braid coat method, the gravure coating method, an extrusion die coating method, the curtain coat method, a spray coating method, etc. suitably, and coating can be carried out.

[0048]

[Example] Although an example is raised to below and this invention is more concretely explained to it, of course, this invention is not limited to these. Unless it refuses in particular, % shows weight % and a part shows a weight section.

[0049] The needle-leaved tree bleached kraft pulp (NBKP) which carried out beating until example 1 Canadian standard freeness (JIS P-8121) was set to 250 ml, The broad-leaved tree bleached kraft pulp (LBKP) which carried out beating until Canadian standard freeness was similarly set to 280 ml was mixed at a rate of the weight ratio 2:8, and concentration 0. 5% of pulp slurry was prepared. In this pulp slurry, it adds with the following addition to pulp oven dry weight, and the following additive agent for paper making was fully stirred, and was distributed. Cation-ized starch 2.0% and alkyl ketene dimer 0.4% and anion-ized polyacrylamide resin 0.1%, polyamide polyamine epichlorohydrin resin 0.7%, caustic alkali of sodium is added and it adjusts to pH 7.5.

[0050] Paper making of the pulp slurry of the above-mentioned presentation was carried out by the long network machine, and through, basis weight 170 g/m², bulk density 1.0 g/cm², and the pulp paper base of 8.0% of moisture content were manufactured for a dryer, size press, and a machine calendar. The size pressing liquid used for the size press process, It is what mixed carboxyl denaturation polyvinyl alcohol and sodium chloride with the wt. ratio of 2:1, added this to water, carried out heating and dissolving, and was adjusted to 5% of concentration, and is the coverage (undried) of size pressing liquid to both sides of paper about this. It applied so that it might become 25 g/m². After performing corona discharge treatment to rear surface both sides of the above-mentioned pulp paper, the following constituent 1 (waterproof resin composition for rear faces) for polyolefin resin covering for rear faces which carried out mixture dispersion to this with the Banbury mixer, As the coating amount was on the wire-faces side of pulp paper (paper substrate) to 25 g/m², it applied with the melting extruder (melting temperature of 320 **) which has T type die.

Constituent 1 high-density-polyethylene resin (density [of 0.954g] / m², 10 melt-index 20g / minutes) 65 weight section for polyolefin resin covering for rear faces,

low-density-polyethylene-resin (density 0.924 g/m², 10 melt-index 4g / minutes) 35 weight section [0051]The surface resin enveloping layer which has two-layer structure in the following procedures was formed. First, the constituent 1 for surface resin enveloping layers of the following presentation hardened by radiation irradiation, By pane ipecac DESHONA, carry out mixture dispersion for 1 hour, prepare, and this constituent, A wire bar is used as a molding side on the surface of the metal plate which gave chrome plating to be used, it applies so that the coverage after hardening may become 5 g/m², and this coating layer was irradiated with the electron beam so that it might be set to exposure dose 2Mrad, and it was made to harden this coating layer with the accelerating voltage of 165 kV.

[0052]Constituent 16 organic-functions polyacrylic oligomer (pentaerythritol oligomer trademark: beam set 700, Arakawa Chemical Industries make) 80 weight section for surface resin enveloping layers, anatase type titanium dioxide (trademark: A220, Ishihara Sangyo make) 20 weight section.

[0053] Subsequently, by pane ipecac DESHONA, carry out mixture dispersion of the following constituent 2 for surface resin enveloping layers for 1 hour, and it is prepared, The constituent 1 for polyolefin resin covering for rear faces this constituent on the surface of the above-mentioned paper substrate to the field (felt side side of pulp paper) by which lamination coating is not carried out. Using a wire bar, it applies so that the coverage after hardening may become 20 g/m², After laying this coating layer on top of the cured film which carried out curing formation on the molding side of the above-mentioned metal plate, from the back of the paper substrate, it irradiated with the electron beam on condition of the accelerating voltage of 175 kV, and exposure dose 2Mrad, and hardening adhesion of the layered product was carried out, and it unified. The base material which provided the surface resin enveloping layer which has the two-layer structure of sum total coverage 25 g/m² hardened by the electron beam irradiation obtained at the above-mentioned process was exfoliated from the metal plate molding side which has gloss next, and the base material was obtained.

[0054]constituent 23 organic-functions polyurethane oligomer for surface resin enveloping layers (urethane acrylate oligomer of the molecular weight 1200.) Trademark: Tripropylene glycol diacrylate (trademark: M-220, Toagosei make) which is the beam set 550B, Arakawa Chemical Industries 36 weight section, and 2 organic-functions acrylate monomer 24 weight sections and anatase type titanium dioxide (trademark: A220, Ishihara Sangyo make) 40 weight sections.

[0055]Like example 2 Example 1, paper making of the pulp paper (paper substrate) was carried out, and coating of the constituent 1 for polyolefin resin covering for rear faces was carried out by the melting extrusion laminating method like the wire faces of pulp paper. The surface resin enveloping layer which carries out lamination by the following procedure to the felt side of pulp paper (obtaining on paper the sheet-shaped base which carries out the melting lamination of the polyolefin resin contained layer), and also has two-layer structure in it succeedingly was formed. After preparing the constituent 1 for polyolefin resin covering of the following presentation which comprises the polyolefin resin and the white pigment of the following presentation first for the surfaces with a Banbury mixer, $20g[/m]^2$ coating was carried out to the pulp paper surface by the melting extrusion laminating method. Cooling solidification of the melting resin surface was carried out using the cooling roll which has the surface by which mirror finish was carried out at this time.

[0056]Constituent 1 straight-chain type low-density-polyethylene-resin (density 0.926, 10 melt-index 20g / minutes) 35 weight section for polyolefin resin covering for the surfaces, Low-density-polyethylene-resin (density 0.919, 10 melt-index 2g / minutes) 50 weight section, Anatase type titanium dioxide (Ishihara Sangyo make, trademark: A-220) 15 weight section, Zinc stearate 0.1 weight section, antioxidant (Ciba-Geigy make and trademark:Irganox1010) 0.03 weight section, and ultramarine (it is make and trademark:blue-shade ultramarine the first **** No.2000) 0.09 weight section, fluorescent brightener (Ciba-Geigy make, trademark:UVITEX alumnus) 0.3 weight section.

[0057]The constituent 1 for surface resin enveloping layers was prepared like Example 1, the wire bar was used for polyester film (trademark: a lumiler T type, 75 micrometers, surface roughness Ra=0.02micrometer, Toray Industries make), and coating was carried out so that the coating amount after hardening might become 10g[/m] 2. With the accelerating voltage of 175 kV, as the exposure dose was set to 2Mrad, it irradiated with the electron beam, and this coating layer was stiffened.

[0058]Subsequently, the constituent 2 for surface resin enveloping layers on the surface of the

layer of the above-mentioned constituent 1 for polyethylene resin covering for the surfaces, Using a wire bar, it applies so that the coverage after hardening may become 20 g/m², After laying this coating layer on top of the coat formed on the above-mentioned polyester film, from the polyester film side, it irradiated with the electron beam on condition of the accelerating voltage of 175 kV, and exposure dose 2Mrad, and hardening adhesion of the layered product was carried out, and it unified, the next -- polyester film (molding side) from -- the base material which provides the layer of the constituent 1 for surface resin enveloping layers was exfoliated. The base material which has the two-layer surface resin enveloping layer hardened by electron beam irradiation on the polyolefin resin enveloping layer for the surfaces obtained at a series of above-mentioned processes was obtained.

[0059] The constituent 1 for polyolefin resin covering for rear faces was applied to the wire faces of pulp paper like comparative example 1 Example 2, and by the melting lamination coating method, coating of the constituent 1 for polyolefin resin covering for the surfaces was carried out to the OMOTE side so that a coating amount might become 20 g/m². The surface resin enveloping layer hardened by radiation irradiation did not provide.

[0060]Like example 3 Example 1, paper making of the pulp paper (paper substrate) was carried out, and coating of the constituent 1 for polyolefin resin covering for rear faces was carried out to the wire faces of pulp paper by the melting extrusion laminating method. The surface resin enveloping layer which has two-layer structure in the following procedures was formed. First, the constituent 3 for surface resin enveloping layers of the following presentation hardened by radiation irradiation, With a paint conditioner, carry out mixture dispersion for 1 hour, prepare, and this constituent, A wire bar is used as a molding side on the surface of the metal plate which gave chrome plating to be used, it applies so that the coverage after hardening may become 10 g/m², and this coating layer was irradiated with the electron beam so that it might be set to exposure dose 2Mrad, and it was made to harden this coating layer with the accelerating voltage of 165 kV.

Constituent 3 urethane-resin (2 organic-functions acrylate oligomer of average molecular weight 10 and 000 and the acrylic equivalent 5000) 50 weight section for surface resin enveloping layers, Acryloyl morpholine (trademark: ACMO, Kohjin make) 30 weight section, alkyl phenoxypolyethylene-glycol acrylate (trademark: new frontier NP-2, Dai-Ichi Kogyo Seiyaku make) 20 weight section.

(with no combination of a white pigment)

[0061] Subsequently, with a paint conditioner, carry out mixture dispersion of the following constituent 4 for surface resin enveloping layers for 1 hour, and it is prepared, A wire bar is used for the field (felt side side of pulp paper) where lamination coating of the polyolefin resin composition for the surface top of the above-mentioned paper substrate, i.e., rear faces, is not carried out in this constituent, It applied so that the coverage after hardening might become 40 g/m², and after laying on top of the cured film which carried out curing formation of this coating layer on the molding side of the above-mentioned metal, from the back of the paper substrate, it irradiated with the electron beam on condition of the accelerating voltage of 175 kV, and exposure dose 2Mrad, and hardening adhesion of the layered product was carried out, and it unified. The base material which has a surface resin enveloping layer which has the two-layer structure of sum total coverage 50 g/m² hardened by the electron beam irradiation obtained at the above-mentioned process from the metallic luster molding side next was exfoliated, and the sheet shaped support for ink jet recording bodies was obtained.

[0062]Constituent 4 caprolactone denaturation pentaerythritol hexa acrylate for resin coating

layers for the surfaces (it, and) [of three individuals]

[caprolactone-denaturation-acrylyl-group-] Trademark: KAYARADO DPCA-30, Nippon Kayaku 65 weight section, rutile-titanium-dioxide (trademark: CR-58, Ishihara Sangyo make) 35 weight section.

[0063] Like example 4 Example 1, paper making of the pulp paper (paper substrate) was carried out, and coating of the constituent 1 for polyolefin resin covering for rear faces was carried out to the wire faces of pulp paper by the melting extrusion laminating method. The surface resin enveloping layer of one layer system was formed in the following procedures. First, with a paint conditioner, carry out mixture dispersion of the following constituent 5 for surface resin enveloping layers hardened by radiation irradiation for 1 hour, and it is prepared, The wire bar was used for the field (felt side side of pulp paper) where lamination coating of the polyolefin resin composition for the surface top of the above-mentioned paper substrate, i.e., rear faces, is not carried out in this constituent, and it applied so that the coverage after hardening might become 40 g/m². keeping air bubbles from furthermore remaining in the coating layer surface polyester film (trademark: -- lumiler T --) [and] 75 micrometers, surface roughness Ra = after piling up 0.02 micrometer and the Toray Industries make, from the field of polyester film, it irradiated with the electron beam on condition of the accelerating voltage of 175 kV, and exposure dose 2Mrad, and this coating layer was stiffened. The base material which provided the surface resin enveloping layer which hardened polyester film next by the electron beam irradiation obtained at the above-mentioned process was exfoliated, and the base material for ink jet recording bodies was obtained.

Resin coating layer packet product 5 pentaerythritol tetraacrylate (trademark: beam set 710, Arakawa Chemical Industries make) 100 weight section for the surfaces, anatase type titanium dioxide (trademark: A-220, Ishihara Sangyo make) 60 weight section [0064]Like example 5 Example 1, paper making of the pulp paper (paper substrate) was carried out, and coating of the constituent 1 for polyolefin resin covering for rear faces was carried out to the wire faces of pulp paper by the melting extrusion laminating method. Coating amount 30 g/m² coating of the same constituent 1 for polyolefin resin covering for the surfaces as what was furthermore used for the felt side of pulp paper in Example 2 was carried out. Cooling solidification of the melting resin surface was carried out using the cooling roll which has the surface by which mirror finish was carried out at this time. Subsequently, use a wire bar on the surface of the above-mentioned polyolefin resin enveloping layer for the surfaces, apply the resin coating layer packet product 6 for the surfaces of the following presentation so that the coverage after hardening may become 20 g/m², and with the accelerating voltage of 175 kV. The exposure dose was irradiated with the electron beam on condition of 2Mrad, the coating layer was hardened, and the sheet shaped support for ink jet recording bodies was obtained.

resin coating layer packet product 6 urethane resin for the surfaces (trademark: -- the beam set 505B.) The Arakawa Chemical Industries make, 2 organic-functions acrylate oligomer 50 weight section, laurylacrylate (trademark: LA, product made from Osaka organic chemistry) 15 weight section, anatase type titanium dioxide (trademark: A-220, Ishihara Sangyo make) 6 weight section.

[0065] The following went through evaluation of the sheet shaped support for ink jet recording bodies of each example and the comparative example 1 which were produced at the above-mentioned process.

(1) Degree of brilliancy: the degree of brilliancy was measured 60 degrees by JIS K 7150 in the direction of paper making (MD directions) and transverse direction (CD direction) of the pulp

paper base, and the average value was calculated.

- (2) Image definition: image definition with an optical comb width of 2.0 mm was measured by JIS K 7150.
- (3) Arithmetical mean deviation of profile: it measured by JIS B 0601 in the direction of paper making (MD directions) and transverse direction (CD direction) of the pulp paper base, and the average value was calculated.
- (4) Smoothness: the Beck smoothness was measured by JIS P 8119.
- (5) Taber stiffness: it measured by JIS P 1125 in the direction of paper making (MD directions) and transverse direction (CD direction) of the pulp paper base.

[0066] The constituent 1 for ink absorbing layers of the following presentation is prepared, and as it became 12 g/m², coating of the coating amount was carried out to the surface of the base material for ink jet recording bodies of Example 1, Example 2, and the comparative example 1 by May Ya Bar, and it was made to complete an ink jet recording body.

[0067]Ink absorbing layer constituent 1 polyvinyl-alcohol (trademark: Kuraray poval 117, Kuraray make) 100 weight section, Cationic polymer (trademark: a violet the gap gin 1001, Sumitomo Chemical make) which is an ink set agent Melamine resin (trademark: the Sumitex resin M-3, Sumitomo Chemical make) which is ten weight sections and a cross linking agent Five weight sections.

[0068] The degree of brilliancy of this ink jet recording body and image definition were measured with the described method. The color image was printed and the commercial ink-jet color printer (Deskjet 560J, Hewlett Packard make) estimated the clear nature of the image by visual observation. Although it was a little inferior to O and a film photo in that from which the clear nature of an image equivalent to a conventional film photo is obtained and inferior to what [is excellent in clear nature] O, and a film photo, clear nature estimated what [is a practical level] **, and the thing which is severely inferior as x. [0069]

[Table 1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1
【シート状支持体の	评価】						
光沢度	%%	93	96.	90	85	80	· 75
像鲜明度	%%	83	85	82	83	80	65
中心線平均粗さ	μm	0.10	0. 05	0.10	0. 15	0. 20	0. 25
平滑度	秒	3000	8000	5000	5000	2500	800
テーパー剛度(MD)	gf·cm	20	25	30	25	23	15
" (CD)	gf∙cm	10	15	20	12	12	8
【インクジェット記	録用紙の評値	{ 5]					
光沢度	%	92	95	87	82	75	70
像鮮明度	%	80	85	82	83	80	65
目視評価		0	0	0	0	Δ.	×
				1			

[0070]The sheet supporting body for ink jet recording bodies obtained in Examples 1–5 so that clearly from Table 1, Even if each evaluation criteria besides the degree of brilliancy of a base material and image clear nature were excellent, and also the ink absorbing layer was painted and it completed the ink jet recording body, its gloss and image clear nature, and the clear nature by viewing were excellent.

[0071]

[Effect of the Invention]By forming a sheet shaped base material by the paper substrate and the resin coating layer of this invention specification, aesthetic property equivalent to a conventional film photo, textures, etc. were obtained.

[0072]In this invention, the ink jet recording body excellent in glossiness and image sharp nature was obtained. The reason is considered that the surface of the ink jet recording body which provided the ink absorbing layer and was completed is also improved by using the sheet shaped support for ink jet recording bodies which was excellent in the surface characteristic in the first place. The reason for having constituted the surface resin enveloping layer which can harden the sheet shaped support for ink jet recording bodies by the exposure of radiation on the surface of a pulp paper base, and having demonstrated the effect of this invention, High smooth nature was obtained and also much more smooth nature was able to be improved by pressing a resin coating layer against a smooth molding side, and stiffening it further. By furthermore providing a polyolefin resin enveloping layer, the effect of smooth-surface-izing of having excelled more was acquired by finishing and smoothing the polyolefin layer surface with a cooling roll it not only piling up a coating layer, but, and providing a resin coating layer in the upper surface further. Thus, since thickness of each class can be made uniform if the layer interface of multilayered constitution is made smooth, the light scattering in an inside is controlled and it is surmised that image sharp nature was able to be improved. The high whiteness degree and concealment nature which are furthermore attained by combination of a white pigment are ****(ing) the effect to the improvement of image sharp nature.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-119093

(43)公開日 平成9年(1997)5月6日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	FΙ		技術表	長示箇所
D 2 1 H 19/24			D 2 1 H	1/34	J	
B 4 1 M 5/00			B41M	5/00	В	

審査請求 未請求 請求項の数5 〇L (全 10 頁)

(21)出願番号	特願平7 -275808	(71)出願人	000122298
			王子製紙株式会社
(22)出顧日	平成7年(1995)10月24日		東京都中央区銀座4丁目7番5号
		(72)発明者	根本浩幸
			東京都江東区東雲1丁目10番6号 新王子
			製紙株式会社東雲研究センター内
		(72)発明者	永崎 伸一
			東京都江東区東雲1丁目10番6号 新王子
			製紙株式会社東雲研究センター内
		(72)発明者	池沢 秀男
			東京都江東区東雲1丁目10番6号 新王子
			製紙株式会社東雲研究センター内

(54) 【発明の名称】 支持体及びそれを用いたインクジェット記録体

(57)【要約】

【課題】 優れた光沢、鮮明性、高い解像性を有するインクジェット記録体及びインクジェット記録体用の支持体を提供する。

【解決手段】 シート状基体に、不飽和有機化合物含有層を放射線により硬化してなる被覆層を設けたインクジェット記録体形成用の支持体。好ましくはシート状基体が、天然パルプを含む紙シートにポリオレフィン樹脂含有層を溶融ラミネートしてなるシート状基体である上記の支持体。また支持体上にインク受容層を形成したインクジェット記録体を開示する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シート状基体に、不飽和有機化合物含有層を放射線により硬化してなる樹脂被覆層を設けたインクジェット記録体形成用の支持体。

1

【請求項2】 シート状基体が天然パルプを含む紙シートである請求項1記載の支持体。

【請求項3】 シート状基体が、天然パルプを含む紙シートにポリオレフィン樹脂含有層を溶融ラミネートしてなるシート状基体である請求項1記載の支持体。

【請求項4】 樹脂被覆層が白色顔料を含む請求項1、2または3記載の支持体。

【請求項5】 請求項1、2、3または4記載の支持体にインク受容層を設けてなるインクジェット記録体。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、優れた光沢、鮮明性、像鮮明性を有するインクジェット記録体、及びそれを得るのに好適なインクジェット記録体用の支持体に関する。

[0002]

【従来の技術】インクジェット記録方式は種々の方法で インクの小液滴をノズルより飛翔させ、被記録紙にイン ク液滴を付着吸収させて記録を行う方法である。この方 法は騒音が少なく高速で記録することが可能であり、ま たカラー化にも対応できるなどの特徴を有している。近 年パーソナルコンピューターの高性能化や、マルチメデ ィアの普及により、カラーを含む文書や、カラーイメー ジなどを、オフィスや家庭で印刷出力したいという要望 が高まり、インクジェット記録方式はこうした目的に最 適な記録方式と考えられており、この方式に対応するカ ラーの印刷出力に適したインクジェット記録体が望まれ ている。従来インクジェット記録体としては、非コート タイプと称する、パルプ紙の表面に、インクの吸収と定 着を促進する目的で少量の薬剤を塗布したインクジェッ ト記録体や、あるいはコートタイプと称する、平均粒子 径が数μm~十数μmのシリカや炭酸カルシウムなどの 吸収性顔料と、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロ リドン、ゼラチンなどの結合剤を混合して調製した塗料 をパルプ紙の表面に塗布したインクジェット記録体が一 般的に使用されていた。

【0003】ところが、これらのインクジェット記録体はシート状の支持体としてパルプ紙を使用するために、パルプ繊維に起因する微少な凹凸や、あるいは抄紙工程で発生する表面の不均一をなくすことが困難であった。コートタイプのインクジェット記録体では、塗料の塗布において塗料の水分がパルプ紙に浸透するために、収縮ムラやボコツキが生じ、光沢度が低下してしまう。またさらに引き続いてカレンダー処理などの仕上げ処理を施しても、いったん生じた収縮ムラやボコツキを完全に修復することは困難であった。したがって、こうしたイン 50

クジェット記録体で、カラーイメージを印刷出力した場合には、光沢感が不足する、鮮明性が劣る、あるいは像 鮮鋭性が不足するという問題があった。

【0004】すなわち、デジタルスチルカメラで撮影し たイメージ、CD-ROMなどのメディアで配布される イメージ、グラフィックソフトウエアで作成したイメー ジなどのカラーイメージを印刷出力した場合、できあが ったインクジェット記録体の光沢や像鮮明性は満足でき るものではなく、市場の要求を満足させることができな 10 かった。特開平7-25133号公報は、シート状支持 体として中心線平均粗さが 0. 4 μ m未満である樹脂被 覆紙またはポリエステルフィルムを使用し、インク受容 層に粒子径5~15μmの球状微粒子ポリマーを配合 し、塗工量が5~30mg/m² であるインクジェット 記録体を開示している。あるいは、特公平3-2535 2号公報は、表面光沢度が80%以上のキャストコート 紙または、ハンター白色度が80%以上のプラスチック シートなどのシート上に、ケン化度が50~90モル% であるポリビニルアルコールと対ポリビニルアルコール 5~50重量%の架橋剤を含有する皮膜を形成したこと を特徴とする強光沢を有するインクジェット記録体を開 示している。シート状基体としてプラスチックシートを 使用すれば、パルプ紙を用いる場合より比較的容易に光 沢を高めることはできるが、白色度と光沢度や解像性は 一義に関連づけられるものではなく、特定白色度のプラ スチックシートで必ずしも高い光沢と、解像性が得られ なかった。あるいはプラスチックシートは支持体として の風合いに欠け、できあがったインクジェット記録体に カラーイメージをプリントして鑑賞する際に、手に持っ た感触が紙と異なること、あるいはしなりが大きいなど の不都合があった。

【0005】特開平2-276670号公報はフィルム シートにコロナ処理あるいはプレコートを施し、インク 受容層として擬ベーマイト含有層を形成したものが開示 されている。擬ベーマイトとしては、半径が40~10 0オングストローム、細孔の全容積は0.1~0.4 c c/gのものを使用する。しかし、上述と同じ問題があ り、風合いが不足しがちであった。特開平7-1374 31号公報において、ベック平滑度1000秒以上の非 吸収体をシート状支持体とし、インク受容層に粒径0. 40 1μm未満のカチオン無機微粒子と、ケン化度85~9 5モル%で重合度4000以上のポリビニルアルコール を使用するインクジェット記録体を開示している。しか し支持体として例示されるポリオレフィン樹脂被覆紙を 使用しても、十分な光沢と像鮮明性は得られなかった。 即ち光沢は、基材の表面形状を高平滑にすることによ り、すなわちベック平滑度を高めることにより改善され る方向にはあるが、必ずしも平滑度と光沢度とは一致せ ず、充分な光沢が得られなかった。

【0006】インクジェット記録用シートに電離性放射

10

3

線による硬化技術を応用する試みとしては、例えば、特開昭62-221591号公報に、透明な紫外線硬化させたカチオン性アクリル共重合体層とアニオン性アクリル共重合体層とを設けたシートが開示されている。しかしながら単に紫外線硬化法を用いても、表面の平滑性、光沢性、解像性を高めることはできなかった。

【0007】このようにカラーイメージをプリントするインクジェット記録体として、コンベンショナルな銀塩写真と同等の画像と風合いが求められているが、これを満足させるものはなかった。

[0008]

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の問題を解決し、カラーを含む文書、あるいはカラーイメージを印字出力する際、高い光沢、鮮明性、像鮮明度を有するインクジェット記録体、及びそのためのシート状支持体を提供する。

[0009]

【課題を解決するための手段】本発明は下記の態様を含 tp.

- [1] シート状基体に、不飽和有機化合物含有層を放 20 射線により硬化してなる樹脂被覆層を設けたインクジェ ット記録体形成用の支持体。
- [2] シート状基体が天然パルプを含む紙シートである[1]記載の支持体。
- 【0010】〔3〕 シート状基体が、天然パルプを含む紙シートにポリオレフィン樹脂含有層を溶融ラミネートしてなるシート状基体である〔1〕記載の支持体。
- [4] 樹脂被覆層が白色顔料を含む[1]、[2]または[3]記載の支持体。
- 【0011】 [5] ポリオレフィン樹脂含有層が白色 30 顔料を含む[3]または[4]記載の支持体。
- [6] 放射線により硬化しうる不飽和有機化合物含有層の硬化が、不飽和有機化合物含有層に成型面を押しあてた状態で放射線照射することにより行われてなる
- [1]、[2]、[3]、[4] または[5] 記載の支 持体。
- 〔7〕 樹脂被覆層が2層以上の多層構造を有する
- [1]~[6]のうちの1に記載された支持体。
- 【0012】 [8] 支持体の裏側の面に、合成樹脂を含む裏面樹脂被覆層を設けた[1]~[7]のうちの1に記載された支持体。
- [9] 裏面の樹脂被覆層の合成樹脂が、ポリエチレン 樹脂である[8]記載の支持体。
- 【0013】 [10] [1] ~ [9] のうち1に記載の 支持体にインク受容層を設けてなるインクジェット記録 体。
- 【0014】 [11] インク受容層が水溶性樹脂を含有するか、吸収性顔料と接着剤を含有する [10] 記載のインクジェット記録体。
- [12] インク受容層が平均粒子径1 μ m以下の微細無 50

機顔料と接着剤を含有する〔10〕記載のインクジェット 記録体。

【0015】尚、シート状の支持体のテーバー剛度(JIS P 1125、荷重こわさ)は縦目15gf・cm以上、横目5gf・cm以上であることが、インクジェット記録機器適性や、風合い等の点で好ましい。またシート状の支持体の光沢度(JIS K 7150、60度光沢度)は75%以上であると、得られるインクジェット記録体の光沢が優れたものとなり、好ましい。

【0016】シート状の支持体の平滑度(JIS P8119、ベック平滑度)は1,000秒以上が好ましく、またシート状の支持体の中心線平均粗さ(JIS B0601)は0.2μm以下あることが好ましい。

【0017】シート状の支持体の像鮮明度(JIS K7105、光学櫛幅2.0mm)が80%以上であると銀塩写真に近い高品位の画像が得られるために好ましい。像鮮明度とは、JIS K7105「プラスチックの光学的特性試験法」で規定されるもので、その測定装置はスリットを通した光を平行光線として、45度の角度で試料に入射させ、試料の正反射光を移動する光学くしを通して検知する光学系装置と、原理的に検知した光量の変化を波形として記録する計測系装置とで構成されるものである。スリットの幅は0.03mm、光学くしの暗部と明部の幅の比が1:1で、その幅は0.125mm、0.5mm、1.0mm、2.0mmの4種類で、移動速度は約10mm/minである。試料表面に入射するスリット光が散乱拡散されずに反射するほど像鮮明度は高く良好である。

[0018]

【発明の実施の形態】本発明の支持体は、シート状基体 のインク受容層が設けられる面に、放射線照射により硬 化しうる不飽和有機化合物を含有する樹脂被覆層が設け られている。

【0019】シート状基体としては、紙、合成紙、プラ スチックシート、布、不織布、金属シート、紙にポリオ レフィン樹脂含有層を溶融したラミネート紙等が例示で きるが、紙やラミネート紙が好ましい。紙シートとして は、広葉樹パルプ、針葉樹パルプ、広葉樹針葉樹混合パ ルプ、などの木材パルプからなるパルプ紙が用いられ る。またクラフトパルプ、サルファイトパルプ、ソーダ パルプなど通常使用されている晒パルプからなるパルプ 紙であってもよい。また必要によっては合成パルプ、合 成繊維を適宜添加することもできる。本発明で紙基体と して使用するパルプ紙には、通常の各種添加剤、例えば 乾式紙力増強剤(カチオン化澱粉、カチオン化ポリアク リルアミド、アニオン性ポリアクリルアミドなど)、サ イズ剤(脂肪酸塩、ロジン、マレイン化ロジン、カチオ ン化サイズ剤、反応性サイズ剤)、填料(クレー、タル ク、カオリンなど)、湿潤紙力増強剤(メラミン樹脂、

エポキシ化ポリアミド樹脂など)、定着剤(硫酸アルミ

4

ニウム、カチオン化澱粉など)、p H調整剤(水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムなど)、導電剤、染料などの1種類以上を含んでいても良い。またパルプ紙は、水溶性高分子添加剤、サイズ剤、無機電解質、吸湿性物質、顔料、p H調節剤、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコールなどの1種以上を含む処理液でタブサイズ、あるいはサイズプレスされたものであってもよい。

【0020】紙シートの坪量は特に限定しないが50~300g/m²の範囲であることが好ましく、さらに好 10ましい範囲は100~200g/m²である。坪量が少ないと基材の剛度が不足し、インクジェット記録体を手に持って観察する際しなりが大きく不都合を生じたり、あるいはインクジェットプリンターでの給紙走行で不都合が生じることがある。また300g/m²より多いと全体が厚ぼったく取り扱い難くなるほか、剛直になり、給紙走行で不都合が生じることがある。厚さと緊度に関して特別の制限はないが、シート状基体を製造した後、これにマシンカレンダー、熱カレンダー、ソフトカレンダー、スーパーカレンダーなどにより圧力や熱を加えて 20圧縮し、表面平滑性を改善したものが好ましい。厚さは概ね20~300 μ m程度、緊度は概ね0.7~1.2 g/c m³の範囲にあることが好ましい。

【0021】シート状基体に設ける樹脂被覆層は、1層でもよいし、また2層以上の多層構造であってもよい。 好ましくは支持体の最外層の1層は放射線照射により硬化しうる不飽和有機化合物含有層を放射線硬化したものである。

【0022】放射線照射で硬化しうる不飽和有機化合物としては、

- (1) 脂肪族、脂環族、および芳香脂肪族の、1~6 価のアルコールおよびポリアルキレングリコールのアクリレート化合物類。
- (2) 脂肪族、脂環族、および芳香脂肪族の、1~6 価のアルコールにアルキレンオキサイドを付加させたもののアクリレート化合物類。
- (3) ポリアクリロイルアルキルリン酸エステル類。
- (4) カルボン酸と、ポリオールと、アクリル酸との反応生成物
- (5) イソシアネートと、ポリオールと、アクリル酸と 40 の反応生成物
- (6) エポキシ化合物とアクリル酸との反応生成物
- (7) エポキシ化合物と、ポリオールと、アクリル酸と の反応生成物

などを例示できる。

【0023】具体的に述べるならば、ポリオキシエチレンエピクロルヒドリン変性ビスフェノールAジアクリレート、ジシクロヘキシルアクリレート、エピクロルヒドリン変性ポリエチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ヒドロキシビバ 50

リン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコールアクリレート、エチレンオキサイド変性フェノキシ化リン酸アクリレート、エチレンオキサイド変性フタル酸アクリレート、ポリブタジエンアクリレート、カプロラクタン変性テトラヒドロフルフリルアクリレート、トリス(アククロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールトリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジアクリレートなどを例示することができる。これらの1種あるいは2種類以上を適宜選択して使用することができる。

6

【0024】また塗料粘度あるいは塗工性を調節する目 的で、オリゴマーやモノマーを適宜混合して使用するこ ともできる。またこの混合比率の調節により表面樹脂被 覆層の硬化性や柔軟性を調節することも可能である。し かし、一般的にいって硬化の度合いが低いと、柔軟性に は有利であるが、耐水性や塗膜強度が不足することがあ る。あるいは塗膜が粘着性を帯びタッキーとなり不都合 を生じることがある。本発明の放射線の照射により硬化 する表面樹脂被覆層は、耐水性を発揮し、タッキーとな ることを防ぐために十分に硬化することが好ましい。オ リゴマーとモノマーの混合の際もこの点に留意して選択 する必要がある。さらに本発明の放射線照射により硬化 する表面樹脂被覆層には、白色度やインクジェット記録 のカラーの発色性、像鮮明性などを高めるために、顔料 を配合することが好ましい。顔料としては、アナターゼ 型二酸化チタン、ルチル型二酸化チタン、硫酸バリウ ム、炭酸カルシウム、酸化亜鉛、シリカ、サチンホワイ ト、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、水酸化マグ ネシウムなどの白色顔料が例示され、この1種あるいは 2種以上を混合して使用することができる。 なかでも白 色度や隠蔽効果の点から、アナターゼ型二酸化チタン、 ルチル型二酸化チタンが好ましい。

【0025】顔料を上記の放射線の照射で硬化する樹脂組成物中に分散するには、3本ロールミル(スリーロールミル)、2本ロールミル(ツーロールミル)、カウレスディゾルバー、ホモミキサー、サンドグラインダー、ボールミル、ペイントコンディショナー、超音波分散機などを使用することができる。

【0026】不飽和有機化合物質含有層を放射線により 硬化した被覆層(以下樹脂被覆層ともいう)に顔料を含 有させる場合、配合量は放射線の照射により硬化する樹 脂成分100重量部に対して好ましくは250重量部以 下、より好ましくは180重量部以下の範囲である。一 般的に白色顔料の配合量が多いほど、白色度や発色性、 像解像性は改善されるが、多量に配合すると樹脂被覆層

ってもよい。

の成膜性が悪くなり、ヒビワレを生じたり、あるいは表面がざらついて光沢が低下することもある。

【0027】さらに樹脂被覆層には必要に応じて種々の添加剤を配合することもできる。たとえば、光重合開始剤、光増感剤、分散剤、有色顔料、染料、安定化剤、などを例示することができる。本発明の放射線照射により硬化する樹脂被覆層は、分散調製した塗料を、シート状基体に塗工し、放射線の照射により硬化したものである。

【0028】放射線としては、樹脂被覆層の硬化性能、取り扱いから、電子線を用いることが好ましい。また、紫外線、 α 線、 β 線、 γ 線、X線などの電離性放射線を使用することもできる。紫外線の照射により硬化する場合には、光重合開始剤や、光増感剤を樹脂組成物に添加して使用することができる。

【0029】電子線照射に使用される装置は、特に限定するものではないが、例えば、エレクトロカーテン方式、スキャニング方式などの装置を使用することができる。表面樹脂被覆層は100kV以上の加速電圧、例えば100~300kVの加速電圧で、照射線量は0.5~15Mradの範囲で電子線照射することによって硬化される。照射線量が小さいと、硬化が不十分となり、耐水性が発揮されなかったり、あるいは塗膜がタッキーになることがある。逆に大きいと被覆層が過度に堅くなるほか、基体にダメージを与えて、脆くなる、あるいは黄色味を帯びて白色度を低下させるなどの不都合が生じることもある。放射線の照射により表面樹脂被覆層を硬化させる際には、被覆層表面を平滑な成型面に押し当てながら放射線を照射させて、表面光沢を向上させるキャスティング方式が好ましい。

【0030】成型面としては、鏡面仕上げを施した金属板や、金属製ロール、金属製ドラム、あるいはポリエステルフィルムなどのプラスチックフィルムを使用することができる。すなわち、シート状の基体に表面樹脂被覆層用塗料を塗工し、金属ロール等に押しあて、基体の反対面から放射線を照射して、塗膜を硬化する。

【0031】あるいは光透過性のポリエステルフィルムに表面樹脂被覆層用塗料を塗工し、これに放射線を照射して表面塗膜を硬化させた後、これに再度、表面樹脂被覆層用塗料を塗工し、シート状基体に重ね合わせ、これ 40に放射線を照射して表面樹脂被覆層を一体化させたのち、成型面として利用したポリエステルフィルムを剥離する方法等により、表面樹脂被覆層の表面に、さらに優れた光沢を付与することができる。成型面は平滑である方が光沢性の点で好ましく、例えば表面あらさRa=0.5μm以下、より好ましくはRa=0.05μm以下である。

【0032】放射線照射により硬化する表面樹脂被覆層を形成する塗料は、種々の方法により塗工することができる。たとえば、ワイヤーバーコート法、ロッドコート法、エアナイフコート法、ブレードコート法、グラビア 50

コート法、エクストルージョンコート法、カーテンコート法、スプレーコート法などの種々の塗工方法から適宜 選択して塗工することができる。本発明の樹脂被覆層は 1層あるいは少なくとも2層以上の多層構造であって、 各々の層がすべて放射線照射によって硬化するものであ

【0033】シート状基体としてポリオレフィン樹脂含有層を溶融したラミネート紙を用い、その上に放射線により硬化しうる不飽和有機化合物を含有する樹脂被覆層を設けた場合には、特に得られる支持体の表面の平滑性や表面光沢がすぐれる。従ってこの支持体上にインク受容層を設けたインクジェット記録体は優れた光沢と、鮮明性、高い解像性を有するので好ましい。

【0034】このようなポリオレフィン樹脂は、エチレン、 α ーオレフィン類、例えばプロピレンなどの単独重合体、ないしは前記オレフィンの少なくとも2種類の共重合体、およびこれらの各種重合体の混合物などから選ぶことができる。好ましいポリオレフィン樹脂は、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖低密度ポリエチレン、ポリプロピレンおよびこれらの混合物である。ポリオレフィン樹脂の分子量に特に制限はないが、20,000~200,000の範囲のものが通常使用できる。ポリエチレン樹脂としては市販品から適宜選択して使用することができるが、その密度は0.915~0.950、メルトインデックスは2~20g/10分であることが好ましい(JIS K-6760)。

【0035】さらにポリオレフィン樹脂には顔料を配合することが、白色度、鮮明性、像解像性の点から好ましい。顔料は、アナターゼ型二酸化チタン、ルチル型二酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウム、アルミナ、シリカ、合成ゼオライトなどの白色顔料から適宜選択して、その1種または2種類以上を使用することがき、特に光沢と白色度の点からアナターゼ型二酸化チタンが好ましい。またの表面はポリオレフィン樹脂との分散性を向上させる目的で、表面処理を施すこともできる。さらにポリオレフィン樹脂被覆層には添加剤として、有色顔料、染料、蛍光増白剤、酸化防止剤、可塑剤、および分散剤などを必要に応じて添加することもできる。

【0036】ポリオレフィン樹脂被覆層は、溶融押し出し塗工法によりシート状基体に塗設形成される。溶融押し出し塗工を実施するには、通常ポリオレフィン樹脂を溶解混練し、走行するシート状基体の上に押し出し機のスリットダイからフィルム状に押し出し塗工する。通常、溶融押し出し温度は250~350℃であることが好ましい。また表面を冷却固化する際にはクロームメッキなどで鏡面仕上げされたクーリングロールを使用することが、表面光沢を向上させるため好ましい。ポリオレフィン樹脂層には白色顔料や添加剤を配合できる。またポリオレフィン樹脂層が2層以上の多層構造であっても

よい。

【0037】得られた支持体とインク受容層との接着性を改善する目的で、インク受容層の塗工に先立ち、表面樹脂被覆層の表面にコロナ放電処理、火炎処理などの表面活性化処理を施したり、あるいは親水性樹脂を少量塗工して下引き処理を施すこともできる。シート状基体には、放射線により硬化する樹脂被覆層のほか、シート状基体の直上に樹脂被覆層等との接着性を改善する目的で中間層を設けることもできる。

【0038】さらにシート状基体のウラ側の面に(即ち、インク受容層を設ける面に対し裏側の面)フィルム形成性合成樹脂を含有する裏面樹脂被覆層を設けることができる。裏面樹脂被覆層はオモテ側の面と同様にして、放射線照射により硬化する樹脂被覆層を設けたり、あるいはポリオレフィン樹脂含有層を塗工することにより形成できる。裏面樹脂被覆層には必ずしも顔料を添加する必要はない。裏面樹脂被覆層によりカール改善や、耐水性の改良効果が得られる。

【0039】また裏面の樹脂被覆層に、インク受容層とのブロッキング防止、筆記性の付与、帯電防止、プリンターでの給紙走行性の改善などの目的で、更に裏面塗工層を設けることもできる。本発明の表面樹脂被覆層(放射線硬化層)の塗工量は、1層あるいは少なくとも2層以上の多層構成である場合のどちらでも、全体として5~50g/m²の範囲であることが好ましい。少ないと、本発明の効果が充分に発揮されず、逆に多くても効果が飽和するばかりでなく、無用にコストを引き上げ、またシート状支持体が厚ぼったくなるなど不都合が生じる。

【0040】インク受容層は、例えば、水溶性樹脂含有 30 層、吸収性顔料と水溶性樹脂を含有する層、無機顔料 (好ましくは平均粒子径 1 μ m以下の微細無機顔料) と 接着剤を含有する層等から適宜選択して使用することが できる。水溶性樹脂を含有するインク受容層は、水溶性 樹脂と必要に応じて少量の添加剤を加えて調製したイン ク受容層塗布液を、支持体に塗工して形成できる。水溶 性樹脂としては、合成高分子水溶性樹脂や天然高分子水 溶性樹脂から、その1種類あるい2種類以上を適宜選択 混合してして使用することができる。合成高分子水溶性 樹脂としては、ポリビニルアルコール、カチオン化ポリ ビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコー ル、変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン などを例示することができる。天然系高分子水溶性樹脂 としては、ゼラチン、変性ゼラチン、カゼイン、大豆カ ゼイン、変性大豆カゼイン、澱粉、酸化澱粉、エーテル 化澱粉、リン酸エステル化澱粉などの澱粉誘導体、カル ボキシルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロー スなどのセルロース誘導体などが例示される。

【0041】添加剤としては、水溶性樹脂の架橋剤、架 橋促進助剤、耐水化剤、カチオン性樹脂、インク染料定 50

着剤、界面活性剤、浸透剤、防腐剤、防バイ剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、蛍光増泊剤、染料、有色顔料、塗料粘度調整剤、柔軟剤、塗工性改善剤、流動性改良剤、消泡剤、褪色防止剤、pH調節剤、分散剤、離型剤あるいは無機顔料や有機顔料などが例示される。インク染料定着剤としては、インクジェットインクの染料分である水性直接染料や水溶性酸性染料中のスルフォン酸基、カルボキシル基、アミノ基などと不溶な塩を形成する、2級アミン、3級アミン、4級アンモニウム塩などを含有するカチオン性物質が例示できる。インク受容層にインク染料定着剤を含有することにより、染料がインク受容層に捕獲されるために、カラー発色の鮮明性が改善される、あるいは不溶な塩の形成により水の滴下や吸湿によるインクの流れだしや滲み出しを抑制するなどの効果がある。

10

【0042】吸収性顔料と水溶性樹脂を含有するインク受容層における吸収性顔料としては、合成非晶質シリカ、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレー、タルク、ケイソウ土、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、珪酸アルミニウム、球酸化マグネシウム、二酸化チタン、水酸化マグネシウム、合成ゼオライト、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、リトポン、あるいはサチンホワイトなどの白色無機顔料、あるいはスチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂などの有機顔料などから、1種類あるいは2種類以上を適宜選択して使用することができる。また、上述の各種添加剤を配合することもできる。

【0043】接着剤としては、上述の水溶性樹脂を使用 することができる。なかでもポリビニルアルコールや変 性ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルア ルコールとシリカ顔料との組み合わせは、インク吸収性 が良好である。さらに、スチレンーブタジエン共重合 体、メチルメタクリレートーブタジエン共重合体などの 共役ジエン系重合体ラテックス、アクリル酸エステルお よびメタクリル酸エステルの重合体または共重合体のな どのアクリル系重合体ラテックス、エチレン一酢酸ビニ ル共重合体などのビニル系重合体ラテックス、あるいは これらの各種重合体のカルボキシル基、カチオン基など の官能基含有モノマーによる官能基変性重合体ラテック ス、あるいは各種重合体のカルボキシル基、カチオン性 基などの官能基含有変性重合体ラテックス、メラミン樹 脂、尿素樹脂などの熱硬化性樹脂などの各種水性接着 剤。無水マレイン酸共重合樹脂、ポリアクリルアミド、 ポリメチルメタクリレートの重合体または共重合体樹 脂、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂など、 塩化ビニルー酢酸ビニルの共重合体、ポリビニルブチラ ールなどのアクリル酸エステル、アルキッド樹脂系など も例示される。

【0047】本発明のインク受容層は公知の各種塗工方 法で塗工することができる。例えば、ワイヤーバーコー ト法、ロッドコート法、エアナイフコート法、ブレード コート法、グラビアコート法、エクストルージョンコー ト法、カーテンコート法、スプレーコート法などから適 宜選択して塗工することができる。

12

【0044】顔料と接着剤との配合比率は特に限定しな いが、顔料100重量部に対して、接着剤10~150 重量部、好ましくは20~100重量部である。接着剤 が少ないとインク受容層の塗膜強度が弱くなり、多いと インク吸収性が低下する。平均粒子径1μm以下の微細 顔料と接着剤を含有するインク受容層からは、光沢性に 優れた記録体が得られる。平均粒子径1 μ m以下の微細 顔料としては、上述の吸収性顔料のうち特に粒子径の小 さいものを選んで使用することもできるが、あるいは以 下のような一般的に粒子径の小さい顔料から選択して使 用することもできる。例えば、コロイダルシリカ、アニ オン性コロイダルシリカ、カチオン性コロイダルシリ カ、アルミナゾル、擬ベーマイトアルミナゾル気相法合 成シリカ、合成微粒子シリカ、合成微粒子アルミナシリ ケート、ゼオライト、モンモリロナイト群鉱物、ハイド ロタルサイト群鉱物、スメクタイト群粘土鉱物、ベント ナイト粘土鉱物、合成炭酸カルシウム顔料、合成硫酸カ ルシウム顔料、合成硫酸バリウム顔料、合成酸化チタ ン、チタンゾル、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、珪酸カルシウ ム、珪酸マグネシウム、ポリ水酸化アルミニウム化合 物、アルミナ水和物、プラスチックピグメント、尿素樹 脂顔料、トウモロコシ澱粉粒子、馬鈴薯澱粉粒子などの 穀物澱粉粒子、加工澱粉粒子、結晶化セルロース粒子、 非結晶性セルロース粒子などの無機系あるいは有機系の 各種顔料を例示することができる。

[0048]

【実施例】以下に実施例をあげて本発明をより具体的に 説明するが、本発明はもちろんこれらに限定されるもの ではない。特にことわらない限り、%は重量%を示し、 部は重量部を示す。

【0045】これらの顔料粒子は、表面処理を適宜行う ことができる。表面処理により微細粒子の凝集を防止し たり、あるいは水溶性樹脂との親和性を高めインク受容 層の強度を高めることもできる。表面処理としては、ア ルミ表面処理、シリカ表面処理、チタン表面処理、シラ ンカップリング表面処理、多価アルコール表面処理、ポ リシロキサン表面処理などを例示することができる。

【0049】実施例1

【0046】あるいは合成スメクタイトのように層状構 造を有する粘土鉱物の場合には、その顔料粒子を構成す る層状構造の内部にイオン化した金属を含有するため、 イオン化した金属イオンを交換置換したり、あるいは各 種のイオン性物質と交換反応させたり(インターカレー ション反応)、有機系物質を導入して有機複合体とする ことができる。これらはインク染料の定着や、あるいは 各種の水溶性樹脂との親和性の上から好都合である。本 40 発明のインク受容層の塗工量は限定しないが5~50g /m² が適当である。少ないとインク吸収性が不足し、 塗工量を多くしてもインク吸収性の効果が飽和するばか りで、不用意にコストの上昇を招くほか、塗工工程での 乾燥負荷が増すために生産性が低下し、あるいは乾燥工 程の熱のために支持体が疲労して光沢が低下したり鮮鋭 性が劣化するなどの不都合が生じることがある。好まし い範囲は10~30g/m[®] である。またインク受容層 は単層あるいは多層のいずれでもよく、多層の場合には その組成内容を異なるものとすることもできる。

カナディアンスタンダードフリーネス (JIS P-8 121)が250mlになるまで叩解した針葉樹晒クラ フトパルプ(NBKP)と、同じくカナディアンスタン ダードフリーネスが280mlになるまで叩解した広葉 樹晒クラフトパルプ(LBKP)とを、重量比2:8の 割合で混合し、濃度 0. 5%のパルプスラリーを調製し た。このパルプスラリー中に下記の製紙用添加剤を、パ 20 ルプ絶乾重量に対して下記の添加量で添加し、十分に攪 拌して分散させた。カチオン化澱粉 2.0%、アルキ ルケテンダイマー0. 4%、アニオン化ポリアクリルア ミド樹脂 0.1%、ポリアミドポリアミンエピクロル ヒドリン樹脂 0.7%、苛性ソーダを加えてpH7. 5に調節。

【0050】上記組成のパルプスラリーを長網マシンで 抄紙し、ドライヤー、サイズプレス、マシンカレンダー を通し、坪量170g/m²、緊度1.0g/cm²、 水分含有率8.0%のパルプ紙基体を製造した。サイズ プレス工程に用いたサイズプレス液は、カルボキシル変 性ポリビニルアルコールと塩化ナトリウムとを2:1の 重量比率で混合し、これを水に加えて加熱溶解し、濃度 5%に調整したもので、これを紙の両面にサイズプレス 液の塗布量(未乾燥)が25g/m゚になるように塗布 した。上記パルプ紙の表裏両面にコロナ放電処理を施し た後、これにバンバリーミキサーで混合分散した下記の 裏面用ポリオレフィン樹脂被覆用組成物1 (裏面用耐水 性樹脂組成物)を、パルプ紙(紙基体)のワイヤー面側 に塗工量が25g/m になるようにして、T型ダイを 有する溶融押し出し機(溶融温度320℃)で塗布し

裏面用ポリオレフィン樹脂被覆用組成物1 高密度ポリエチレン樹脂(密度 O. 954 g/ m 、メ ルトインデックス20g/10分)65重量部、低密度 ポリエチレン樹脂(密度0.924g/m^{*}、メルトイ ンデックス4g/10分)35重量部

【0051】さらに、以下の手順で2層構造を有する表 面樹脂被覆層を形成した。まず、放射線照射により硬化 する下記組成の表面樹脂被覆層用組成物1を、ペイント 50 コンデショナーで1時間混合分散させて調製し、この組

成物を、成型面として使用するクロムメッキを施した金属板の表面上にワイヤーバーを用いて、硬化後の塗布量が $5~g/m^2$ になるように塗布し、この塗布層に加速電圧 1~6~5~K~V で、照射線量 2~M~r~a~d~V となるように電子線を照射し、この塗布層を硬化させた。

13

【0052】表面樹脂被覆層用組成物1

6官能ポリアクリルオリゴマー(ペンタエリスリトールオリゴマー、商標:ビームセット700、荒川化学工業製)80重量部、アナターゼ型二酸化チタン(商標:A220、石原産業製)20重量部。

【0053】ついで、下記の表面樹脂被覆層用組成物2をペイントコンデショナーで1時間混合分散させて調製し、この組成物を前述の紙基体の表面上、すなわち裏面用ポリオレフィン樹脂被覆用組成物1がラミネート塗工されていない面(パルプ紙のフェルト面側)に、ワイヤーバーを用いて、硬化後の塗布量が20g/m²になるように塗布し、この塗布層を前述の金属板の成型面上で硬化形成した硬化塗膜に重ね合わせた後、紙基体の背面から、加速電圧175KV、照射線量2Mradの条件で電子線を照射し、積層体を硬化接着し一体化した。つ20ぎに光沢を有する金属板成型面から上記の工程で得られた電子線照射により硬化した合計塗布量25g/m²の2層構造を有する表面樹脂被覆層を設けた支持体を剥離して支持体を得た。

【0054】表面樹脂被覆層用組成物2

3官能ポリウレタンオリゴマー(分子量1200のウレタンアクリレートオリゴマー、商標:ビームセット550B、荒川化学工業製)36重量部、2官能アクリレートモノマーであるトリプロピレングリコールジアクリレート(商標:M-220、東亜合成製)24重量部、アナターゼ型二酸化チタン(商標:A220、石原産業製)40重量部。

【0055】実施例2

実施例1と同じようにして、パルプ紙(紙基体)を抄紙し、パルプ紙のワイヤー面に同様にして裏面用ポリオレフィン樹脂被覆用組成物1を溶融押し出しラミネート法により塗工した。引き続いてパルプ紙のフェルト面に、下記の手順によりラミネート加工を行い(紙にポリオレフィン樹脂含有層を溶融ラミネートしてなるシート状基体を得て)、更に2層構造を有する表面樹脂被覆層を形似した。まず下記組成のポリオレフィン樹脂と白色顔料とから構成される下記組成の表面用ポリオレフィン樹脂被覆用組成物1をバンバリーミキサーにより調製した後、溶融押し出しラミネート法により、パルブ紙表面に20g/m²塗工した。なおこの際、鏡面仕上げされた表面を有するクーリングロールを使用して溶融樹脂面を冷却固化した。

【0056】表面用ポリオレフィン樹脂被覆用組成物1 直鎖型低密度ポリエチレン樹脂(密度0.926、メルトインデックス20g/10分)35重量部、低密度ポ 50

リエチレン樹脂(密度 0.919、メルトインデックス2g/10分)50重量部、アナターゼ型二酸化チタン(石原産業製、商標:A-220)15重量部、ステアリン酸亜鉛 0.1重量部、酸化防止剤(チバガイギー製、商標:Irganox1010)0.03重量部、群青(第一化成製、商標:青口群青 No.2000)0.09重量部、蛍光増白剤(チバガイギー製、商標:UVITEX OB)0.3重量部。

【0057】また、実施例1と同様にして表面樹脂被覆層用組成物1を調製し、ポリエステルフィルム(商標:ルミラー Tタイプ、75 μ m、表面あらさRa=0.02 μ m、東レ製)にワイヤーバーを用いて、硬化後の塗工量が10 g/m^2 になるように塗工した。さらに、加速電圧175KVで、照射線量を2Mradになるようにして、電子線を照射し、この塗布層を硬化させた。

【0058】ついで、表面樹脂被覆層用組成物2を前述の表面用ポリエチレン樹脂被覆用組成物1の層の表面上に、ワイヤーバーを用いて、硬化後の塗布量が20g/m²になるように塗布し、この塗布層を前述のポリエステルフィルム上に形成された塗膜に重ね合わせた後、ポリエステルフィルム側から、加速電圧175KV、照射線量2Mradの条件で電子線を照射し、積層体を硬化接着し一体化した。つぎにポリエステルフィルム(成型面)から表面樹脂被覆層用組成物1の層を設けてなる支持体を剥離した。上述の一連の工程で得られた表面用ポリオレフィン樹脂被覆層上に電子線照射により硬化された2層の表面樹脂被覆層を有する支持体を得た。

【0059】比較例1

30

実施例 2 と同様にしてパルプ紙のワイヤ面に裏面用ポリオレフィン樹脂被覆用組成物 1 を塗布し、オモテ面に表面用ポリオレフィン樹脂被覆用組成物 1 を溶融ラミネート塗工法により、塗工量が 2 0 g/m^2 になるように塗工した。放射線照射により硬化する表面樹脂被覆層は設けなかった。

【0060】実施例3

実施例1と同じようにして、パルプ紙(紙基体)を抄紙し、パルプ紙のワイヤー面に裏面用ポリオレフィン樹脂被覆用組成物1を溶融押し出しラミネート法により塗工した。さらに、以下の手順で2層構造を有する表面樹脂被覆層を形成した。まず、放射線照射により硬化する下記組成の表面樹脂被覆層用組成物3を、ペイントコンディショナーで1時間混合分散させて調製し、この組成物を、成型面として使用するクロムメッキを施した金属板の表面上にワイヤーバーを用いて、硬化後の塗布量が10g/m²になるように塗布し、この塗布層に加速電圧165KVで、照射線量2Mradになるように電子線を照射し、この塗布層を硬化させた。

表面樹脂被覆層用組成物3

ウレタン樹脂(平均分子量10、000、アクリル当量 5000の2官能アクリレートオリゴマー)50重量 部、アクリロイルモルホリン(商標:ACMO、興人 製)30重量部、アルキルフェノキシポリエチレングリコールアクリレート(商標:ニューフロンティア NP -2、第一工業製薬製)20重量部。

(白色顔料の配合なし)

【0061】ついで、下記の表面樹脂被覆層用組成物4をペイントコンディショナーで1時間混合分散させて調製し、この組成物を前述の紙基体の表面上、すなわち裏面用のポリオレフィン樹脂組成物がラミネート塗工されていない面(パルプ紙のフェルト面側)にワイヤーバーを用いて、硬化後の塗布量が40g/m²になるように塗布し、この塗布層を前述の金属の成型面上で硬化形成した硬化塗膜に重ね合わせた後、紙基体の背面から、加速電圧175KV、照射線量2Mradの条件で電子線を照射し、積層体を硬化接着し一体化した。つぎに金属光沢成型面から上記の工程で得られた電子線照射により硬化した合計塗布量50g/m²の2層構造を有する表面樹脂被覆層を有する支持体を剥離し、インクジェット記録体用シート状支持体を得た。

【0062】表面用樹脂被覆層用組成物4

カプロラクトン変性ペンタエリスリトールへキサアクリレート(3個のカプロラクトン変性アクリロイル基含有、商標: KAYARADO DPCA-30、日本化薬製) 65重量部、ルチル型二酸化チタン(商標: CR-58、石原産業製)35重量部。

【0063】実施例4

実施例1と同じようにして、パルプ紙(紙基体)を抄紙 し、パルプ紙のワイヤー面に裏面用ポリオレフィン樹脂 被覆用組成物1を溶融押し出しラミネート法により塗工 した。さらに、以下の手順で1層構造の表面樹脂被覆層 を形成した。まず、放射線照射により硬化する下記の表 面樹脂被覆層用組成物 5 をペイントコンディショナーで 1時間混合分散させて調製し、この組成物を前述の紙基 体の表面上、すなわち裏面用のポリオレフィン樹脂組成 物がラミネート塗工されていない面(パルプ紙のフェル ト面側) にワイヤーバーを用いて、硬化後の塗布量が4 Og/m² になるように塗布した。さらに塗工層表面に 気泡が残らないようにして、ポリエステルフィルム(商 標:ルミラー $Tタイプ、75 \mu m$ 、表面あらさRa = $0.02 \mu m$ 、東レ製)を重ね合わせた後、ポリエステ ルフィルムの面から、加速電圧175KV、照射線量2 Mradの条件で電子線を照射し、この塗布層を硬化さ せた。つぎに、ボリエステルフィルムを上記の工程で得 られた電子線照射により硬化した表面樹脂被覆層を設け た支持体を剥離してインクジェット記録体用支持体を得

表面用樹脂被覆層組成物 5

ペンタエリスリトールテトラアクリレート (商標:ビームセット710、荒川化学工業製) 100重量部、アナターゼ型工酸化チタン (商標:A-220、石原産業

製) 60重量部

【0064】実施例5

実施例1と同じようにして、パルプ紙(紙基体)を抄紙し、パルプ紙のワイヤー面に裏面用ポリオレフィン樹脂被覆用組成物1を溶融押し出しラミネート法により塗工した。さらにパルプ紙のフェルト面に実施例2で用いたものと同じ表面用ポリオレフィン樹脂被覆用組成物1を塗工量30g/m² 塗工した。なおこの際、鏡面仕上げされた表面を有するクーリングロールを使用して溶融樹脂面を冷却固化した。ついで、下記組成の表面用樹脂被覆層組成物6を前述の表面用ポリオレフィン樹脂被覆層の表面上に、ワイヤーバーを用いて、硬化後の塗布量が20g/m²になるように塗布し、加速電圧175KVで、照射線量を2Mradの条件で電子線を照射して塗工層を硬化して、インクジェット記録体用シート状支持体を得た。

16

表面用樹脂被覆層組成物6

ウレタン樹脂(商標:ビームセット505B、荒川化学工業製、2官能アクリレートオリゴマー)50重量部、20 ラウリルアクリレート(商標:LA、大阪有機化学製)15重量部、アナターゼ型二酸化チタン(商標:A-220、石原産業製)6重量部。

【0065】上記工程で作製した各実施例および比較例 1のインクジェット記録体用シート状支持体の評価を下 記の通りに行った。

- (1) 光沢度: JIS K 7150 により60度光 沢度を、パルプ紙基体の抄紙方向(MD方向) および横 断方向(CD方向)で測定し、その平均値を求めた。
- (2) 像鮮明度: JIS K 7150 により光学櫛幅2.0mmの像鮮明度を測定した。
 - (3) 中心線平均粗さ: JIS B 0601 により パルプ紙基体の抄紙方向(MD方向)および横断方向 (CD方向)で測定し、その平均値を求めた。
 - (4) 平滑度: JIS P 8119 により、ベック 平滑度を測定した。
 - (5) テーバー剛度: JIS P 1125により、パルプ紙基体の抄紙方向(MD方向)および横断方向(CD方向)で測定した。

【0066】さらに、下記組成のインク受容層用組成物 1 を調製し、実施例1、実施例2および比較例1のインクジェット記録体用支持体の表面に、塗工量を12g/m²になるようにしてメイヤーバーで塗工して、インクジェット記録体を完成させた。

【0067】インク受容層組成物1

ポリビニルアルコール (商標: クラレポバール117、クラレ製) 100重量部、インクセット剤であるカチオン性ポリマー(商標: スミレーズレジン1001、住友化学工業製) 10重量部、架橋剤であるメラミン樹脂(商標: スミテックスレジンM-3、住友化学工業製) 5重量部。

50

18

【0068】このインクジェット記録体の、光沢度、像鮮明度を上記方法で測定した。また、市販のインクジェットカラープリンター(デスクジェット560」、ヒューレットパッカード製)で、カラーイメージをプリントして、目視観察により像の鮮明性を評価した。コンベンショナルの銀塩写真と同等の像の鮮明性が得られるもの*

17

* を◎、銀塩写真よりやや劣るが鮮明性に優れるもの○、 銀塩写真より劣るものの鮮明性が実用的なレベルである もの△、ひどく劣るものを×と評価した。

[0069]

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1
【シート状支持体の】	评価】						
光沢度	_%	93	96.	90	85	80	· 75
象鮮明度	%	83	85	82	83	80	65
中心線平均粗さ	μm	0.10	0.05	0.10	0. 15	0. 20	0. 25
平滑度	秒	3000	8000	5000	5000	2500	800
テーパー剛度(MD)	gf·cm	20	25	30	25	23	15
" (CD)	gf-cm	10	15	20	12	12	8
【インクジェット記	録用紙の評	 (an) 					
光沢度	%	92	95	87	82	75	70
像鮮明度	%_	80	85	82	83	80	65
目視評価		©	©	0	0	Δ.	×
) ~ ~ /							1

【0070】表1から明らかなように、実施例1~5で得られたインクジェット記録体用シート支持体は、支持体の光沢度、像鮮明性のほか、各評価項目が優れるほか、インク受容層を塗設してインクジェット記録体を完成しても、その光沢・像鮮明性、目視による鮮明性とも30優れたものであった。

[0071]

【発明の効果】紙基体と本発明特定の樹脂被覆層とでシート状の支持体を形成することにより、コンベンショナルの銀塩写真と同等の風合い、質感等が得られた。

【0072】本発明では光沢性と像鮮鋭性に優れたインクジェット記録体が得られた。その理由は、第一には表面特性の優れたインクジェット記録体用シート状支持体を用いることにより、インク受容層を設けて完成したインクジェット記録体の表面も改善されると考えられる。

またインクジェット記録体用シート状支持体をパルプ紙 基体の表面に放射線の照射により硬化しうる表面樹脂被 覆層を構成して、本発明の効果を発揮した理由は、高い 平滑性が得られるほか、さらに樹脂被覆層を平滑な成型 30 面に押し当てて硬化させることにより、いっそうの平滑性を高めることができた。さらにポリオレフィン樹脂被 覆層を設けることにより、単に塗工層を重ねるだけでなく、ポリオレフィン層表面をクーリングロールで仕上げて平滑化して、さらに上面に樹脂被覆層を設けることにより、より優れた表面平滑化の効果が得られた。このように多層構成の層界面を平滑にすると、各層の厚みを均一にすることができるため、内部での光散乱が抑制されて、像鮮鋭性を高めることができたと推測される。さらに白色顔料の配合により達成される高い白色度と隠蔽性 が、像鮮鋭性の改善に効果をおよぼしている。